

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/96

H01M 8/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01803360.1

[43] 公开日 2003 年 1 月 29 日

[11] 公开号 CN 1394365A

[22] 申请日 2001. 10. 1 [21] 申请号 01803360. 1

[30] 优先权

[32] 2000. 10. 31 [33] JP [31] 332813/2000

[32] 2000. 10. 31 [33] JP [31] 332814/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/08661 2001. 10. 1

[87] 国际公布 WO02/37586 日 2002. 5. 10

[85] 进入国家阶段日期 2002. 6. 28

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 小林晋 保坂正人

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

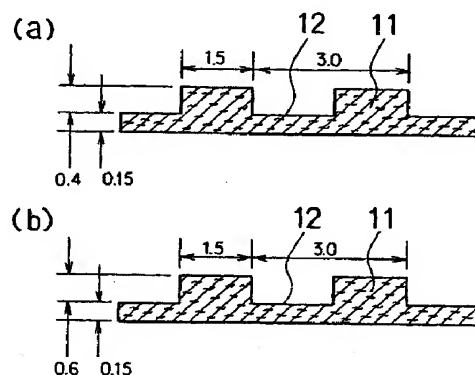
代理人 张天安 杨松龄

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 19 页

[54] 发明名称 高分子电解质型燃料电池

[57] 摘要

本发明公开了一种用于高分子电解质型燃料电池的多孔性电极的、经过改进的气体扩散层。气体扩散层具有以电解质膜侧为底面的气体流路,构成所说气体流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的侧壁和/或构成气体流路的顶面的碳素纤维的性状不同。最好是,石墨化度、石墨定向度或纤维的微细结构不同,特别是构成气体流路的底面的碳素纤维的亲水基密度小。由此,能够提供一种不牺牲气体透过性而获得保水性的气体扩散层。



ISSN 1008-4274

1. 一种高分子电解质型燃料电池，具有，由氢离子传导性高分子电解质膜与将所说氢离子传导性高分子电解质膜夹在中间的一对电极所构成的电解质膜·电极接合体，以及，将所说电解质膜·电极接合体夹在中间的一对导电性隔板，其特征是，所说电极具有与所说电解质膜接触的催化剂层以及由与所说催化剂层相接触的导电性碳素纤维片材构成的气体扩散层，所说气体扩散层具有以所说电解质膜侧为底面的气体流路，构成所说气体流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维的性状不同。
2. 如权利要求 1 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说碳素纤维的性状的差异来自于纤维密度、微孔密度、石墨化度、石墨定向度、纤维的细微结构、以及亲水基密度中的至少一种的差异。
3. 如权利要求 1 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，构成所说气体流路的底面的碳素纤维的亲水性比构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维的亲水性弱。
4. 如权利要求 2 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说石墨化度、石墨定向度、以及纤维的细微结构的差异来自于从 PAN 系、沥青系、纤维素系、以及苯酚系所构成的碳素纤维材料中选出的彼此不同的碳素纤维材料的差异。
5. 如权利要求 1 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说碳素纤维片片材由多个片材、以及将它们粘接起来的石墨化物构成。
6. 如权利要求 1 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说碳素纤维片材，由石墨化度、石墨定向度、以及亲水基密度中的至少一种不同的多个片材、以及将它们粘接起来的石墨化物构成。
7. 一种高分子电解质型燃料电池，具有，由氢离子传导性高分子电解质膜与将所说氢离子传导性高分子电解质膜夹在中间的一对电极构成的电解质膜·电极接合体，以及将所说电解质膜·电极接合体夹在中间的一对导电性隔板，其特征是，所说电极具有与所说电解质膜接触的催化剂层以及由与所说催化剂层相接触的导电性碳素纤维片材构成的气体扩散层，所说气体扩散层具有以所说电解质膜侧为底面、相反侧为顶面的气体流路，构成所说气体流路的底面的碳素纤维

的性状与构成所说气体流路的顶面的碳素纤维和构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维中的至少一方的性状不同。

8. 如权利要求 7 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说气体扩散层中的构成气体流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维的性状相同。

9. 如权利要求 7 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说气体扩散层中的构成气体流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的顶面的碳素纤维的性状相同。

10. 如权利要求 7~9 之一的权利要求所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说碳素纤维的性状的差异来自于纤维密度、微孔密度、石墨化度、石墨定向度、纤维的细微结构、以及亲水基密度中的至少一种的差异。

11. 如权利要求 7 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，构成所说气体流路的底面的碳素纤维的亲水性比构成所说气体流路的顶面的碳素纤维和构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维中的至少一方的亲水性弱。

12. 如权利要求 10 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说石墨化度、石墨定向度、以及纤维的细微结构的差异来自于从 PAN 系、沥青系、纤维素系、以及苯酚系所构成的碳素纤维材料中所选出的彼此不同的碳素纤维材料的差异。

13. 如权利要求 7 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说气体扩散层由位于所说高分子电解质膜侧的平板状的碳素纤维片材，和具有在所说平板状碳素纤维片材侧开口的构成所说气体流路的槽的碳素纤维片材构成。

14. 如权利要求 7 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说气体扩散层由具有在与高分子电解质膜的相反侧开口的构成气体流路的槽的碳素纤维片材，以及接合在所说碳素纤维片材上将其槽封闭的平板状的碳素纤维片材构成。

15. 如权利要求 7 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说碳素纤维片材由多个片材、以及将它们粘接起来的石墨化物构成。

16. 如权利要求 7 所说的高分子电解质型燃料电池，其特征是，

所说碳素纤维片材由石墨化度、石墨定向度、以及亲水基密度中的至少一种不同的多个片材、以及将它们粘接起来的石墨化物构成。

## 高分子电解质型燃料电池

## 技术领域

- 5 本发明涉及高分子电解质型燃料电池，特别是对其多孔性电极的改进。

## 背景技术

- 10 固体高分子电解质型燃料电池的基本原理是，使氢离子传导性高分子电解质膜的一个面暴露于氢等燃料气体中，另一个面暴露于氧气中，中间隔着电解质膜进行反应而合成出水，将由此产生的反应能量作为电能取出。这种燃料电池的结构示于图 23。

- 15 氢离子传导性高分子电解质膜 1、以及将电解质膜 1 夹在中间的一对具有催化剂的多孔性电极 2 是通过热压等方法接合成一体的。称之为电解质膜-电极接合体 (MEA)，可独立进行处理。在电极 2 的外侧，设有具有向各自的电极供给燃料气体和氧化剂气体的气体流路 4 的一对导电性隔板 3。在从电极 2 中露出的电解质膜 1 的周边部分与导电性隔板 3 之间，设置有用来防止气体向外部泄漏的衬垫 5。通过隔板 3 的气体流路 4 导入的反应气体，中间隔着电解质膜 1 在多孔性电极 2 上发生电化学反应，在这里所产生的电能通过隔板 3 被引到外部。

- 20 作为多孔性电极，要求其具有良好的导电性、透气性、透水性以及耐腐蚀性。为此，人们采用这样一种方法，即，将碳素纤维（经过稳定化工序后以 1000℃ 左右烧成的、石墨化度为 50% 左右的纤维，以下称之为碳素纤维）抄制成纸或织成布而使之成为具有透气性的片材（以下称之为碳化纸或碳化布）之后，对其以 2000℃ 以上温度进行热
- 25 处理而使之成为石墨化度为 80% 以上的石墨纸或石墨布，从而利用石墨碳所具有的良好导电性、耐腐蚀性、以及斥水性。

- 30 高分子电解质型燃料电池，从其原理上来说，对阳极需要供给进行离子传导所需要的水，而在另一方的阴极上生成水。因此，基本要求是，作为阳极侧多孔性电极，要使所供给的水迅速透过高分子电解质膜，反之，作为阴极侧多孔性电极，要将生成的水迅速从高分子电解质膜上排除。因此，多孔性电极最好具有斥水性。然而，在这样的场合，即，希望能够对伴随供给水减少、负载急剧增减而引起的供给

水/生成水的暂时积蓄、蒸发潜热的冷却效果等加以利用的场合，有时需要具有适度的保水性。

为了满足上述相互矛盾的要求，有一种技术方案是，多孔性电极以斥水性多孔性电极和亲水性多孔性电极构成，总体上保持斥水性，而局部为亲水性。但是，在整个表面被覆亲水性多孔性电极的场合，会出现这样的问题，即，容易发生亲水性多孔性电极被水堵塞、阻碍气体透过的现象（液泛）。

#### 发明的公开

本发明是将由导电性碳素纤维片材构成的多孔性电极的气体扩散层，制成具有以电解质膜侧为底面的气体流路的结构，或者制成具有以电解质膜侧为底面、相反侧为顶面的气体流路的结构。并且，构成气体流路的底的部分与构成气体流路的侧壁的部分和/或构成气体流路的顶面的部分的碳素纤维的构成不同。

本发明的高分子电解质型燃料电池是一种具有由氢离子传导性高分子电解质膜与将所说氢离子传导性高分子电解质膜夹在中间的一对电极所构成的电解质膜·电极接合体，以及将所说电解质膜·电极接合体夹在中间的一对导电性隔板的高分子电解质型燃料电池，其特征是，所说电极具有与所说电解质膜接触的催化剂层以及由与所说催化剂层相接触的导电性碳素纤维片材构成的气体扩散层，所说气体扩散层具有以所说电解质膜侧为底面的气体流路，构成所说气体流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维的性状不同。

最好是，构成所说气体流路的底的部分的碳素纤维的亲水性比构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维的亲水性弱。

本发明，提供一种高分子电解质型燃料电池，具有由氢离子传导性高分子电解质膜与将所说氢离子传导性高分子电解质膜夹在中间的一对电极构成的电解质膜·电极接合体，以及将所说电解质膜·电极接合体夹在中间的一对导电性隔板，其特征是，所说电极具有与所说电解质膜接触的催化剂层以及由与所说催化剂层相接触的导电性碳素纤维片材构成的气体扩散层，所说气体扩散层具有以所说电解质膜侧为底面、相反侧为顶面的气体流路，构成所说气体流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的顶面的碳素纤维和构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维中的至少一方的性状不同。

在这里，最好是，构成所说气体流路的底面的碳素纤维的亲水性比构成所说气体流路的顶面的碳素纤维和构成所说气体流路的侧壁的碳素纤维中的至少一方的亲水性弱。

前述石墨化度、石墨定向度、以及纤维的微细结构的差异来自于从 PAN 系、沥青系、纤维素系、以及苯酚系构成的碳素纤维材料中所选出的彼此不同的碳素纤维材料的差异。

也可以由这样的复合体构成多孔性电极，该复合体由一个面上具有构成气体流路的槽的碳素纤维片材、以及平板状碳素纤维片材二者复合而成。

最好是，所说具有槽的碳素纤维片材和平板状碳素纤维片材之间，纤维密度、微孔密度、石墨化度、石墨定向度、纤维的细微结构以及亲水基密度中的至少一种性状不同。

#### 附图的简单说明

图 1 是本发明一个实施例中的、以多孔性电极的原料的碳素纤维原丝所织成的织物的俯视图。

图 2 是该织物的剖视图。

图 3 是本发明另一个实施例中的、作为多孔性电极的原料的两片碳素纤维片材的俯视图。

图 4 是使所说两片片材重合时的俯视图。

图 5 是该片材的剖视图。

图 6 是本发明的又一个实施例中的、在作为多孔性电极的原料的织物中织入其它碳素纤维而成的片材的剖视图。

图 7 是对 MEA 的一个构成例加以展示的剖视图。

图 8 是对 MEA 的另一个构成例加以展示的剖视图。

图 9 是对 MEA 的又一个构成例加以展示的剖视图。

图 10 是对本发明的又一个实施例中的、使电极局部获得亲水性的工序加以展示的剖视图。

图 11 是对本发明的其它实施例中的、多孔性电极的制造工序加以展示的剖视图。

图 12 是由该制造工序得到的多孔性电极的剖视图。

图 13 是对构成同样电极的片材的组合例加以展示的剖视图。

图 14 是本发明的又一个实施例中的、使电极局部获得亲水性的工

序加以展示的剖视图。

图 15 是对以 4 层碳素纤维片材制造单一电极片材的工序加以展示的附图。

图 16 是另一个实施例中的、MEA 的阳极侧的主视图。

5 图 17 是该 MEA 的俯视图。

图 18 是阴极侧隔板的主视图。

图 19 是该阴极侧隔板的后视图。

图 20 是图 18 的 A-A' 向剖视图。

图 21 是阳极侧隔板的主视图。

10 图 22 是本发明的实施例中的、燃料电池的主要部分的剖视图。

图 23 是现有燃料电池的主要部分的剖视图。

图 24 是对本发明的实施例和比较例的燃料电池的、阳极的起泡温度与电流密度为  $200\text{mA}/\text{cm}^2$  时的电池电压之间的关系加以展示的附图。

15 图 25 是对本发明的实施例和比较例的燃料电池的、电池电压随着燃料气体的增减而变化的动态加以展示的附图。

图 26 是对本发明的实施例和比较例的燃料电池的、输出电流密度和使电池温度保持  $75^\circ\text{C}$  所需要的冷却水水量之间的关系加以展示的附图。

20 图 27 是从由多个片材构成的电极片材中露出各层时的状态的俯视图。

图 28 是对该电极片材的各层的斥水性进行评价时的情形加以展示的俯视图。

图 29 示出该电极片材的各层的 X 射线衍射曲线和斥水性示值。

25 发明的优选实施方式

本发明的高分子电解质型燃料电池中所采用的气体扩散层，如前所述，具有以电解质膜侧为底面的气体流路，构成该流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的侧壁的部分的碳素纤维的性状不同。

30 本发明的气体扩散层，从另一个观点来说，具有以电解质膜侧为底面、相反侧为顶面的气体流路，构成所说气体流路的底面的碳素纤维的性状与构成所说气体流路的顶面的碳素纤维和构成所说气体流路



的侧壁的碳素纤维中的至少一方的性状不同。

典型的导电性碳素纤维，有 PAN 系、沥青系、人造丝系（纤维素系）以及苯酚系（カイノール系）的石墨纤维；由于它们的初始物质原本所具有的性状，各自所能够达到的石墨化度不同。例如，以 PAN 系和近相沥青系（也称作液晶沥青或各相异性沥青）为例，能够在纺丝阶段得到定向度高的长纤维，并且初始物质的结构简单，容易形成苯环。因此，当将它们碳化、石墨化时，可得到高结晶定向度且高石墨化度的碳素纤维。与之相比，人造丝系和苯酚系，由于初始物质复杂因而苯环形成困难、以及由来于原料的结晶定向度低等原因，结晶定向度和石墨化度均较低。

即使属于同系的石墨纤维，随着制造条件例如温度、时间的改变，也能够得到定向度、石墨化度不同的电极。例如，对于沥青系，可将沉淀油（石油精制蒸馏塔的底油）在 400℃左右的温度下进行处理，使部分苯环缩聚而呈各相异性。并且，将与各向同性部分的混合物（近相沥青或液晶沥青）纺成丝而使之定向。然后，对该混合物实施稳定化、碳化、以及石墨化等工艺而得到石墨纤维。此时，通过增减近相沥青制造阶段中的处理温度和处理时间，可对各相异性部分和各向同性部分的比例以及各相异性部分的聚合度进行控制。此外，通过增减纺丝温度，可得到不同定向度的丝。不同的上述调制手段，可最终反映在所得到的石墨纤维的结晶定向度和石墨化度上。

例如，PAN 系石墨纤维，大体以以下工序进行制造，即使有一道工序不完整，也不能得到石墨化度高的纤维。

- 1) PAN 纤维的制造工序（使单体聚合，进行纺丝的阶段）
- 2) 氧化工序（在 200℃～300℃温度下，通过空气氧化实现纤维的稳定化）
- 3) 前碳化工序（400℃～900℃，在氮气中，脱氢氰酸实现环缩合）
- 4) 碳化工序（900℃～1500℃，在氮气中，脱氢氰酸实现环缩合、生成石墨结构）
- 5) 石墨化工序（2000℃以上，生成石墨晶体）

因此，例如可通过降低碳化工序的处理温度和控制处理时间，制造出定向特性和石墨结构等各不相同的多种碳素纤维，通过将将其抄

制成纸或织成布的多种碳素纤维片材以粘合剂进行粘合之后在同一条件下进行石墨化，可使得各层的结晶定向度、石墨化度不同，因此，能够很容易地制造出具有斥水梯度的、多层的碳素片材。

通过对如上得到的定向度、石墨化度不同的多种碳素片材，以适当的5 方法进行化学修饰，可调整其斥水梯度的大小和序列。即，定向度、石墨化度高的片材，由于石墨结晶体不具有化学活性以及定向度高而不存在修饰基进入内部的余地，因此，难以进行化学修饰。而定向度、石墨化度低的片材则与之相反，容易进行化学修饰。因此，在对上述碳素片材例如以硝酸氧化、电解氧化（阳极氧化）、水蒸气氧10 化等方法进行亲水化处理的场合，按照原有的斥水梯度序列，其梯度大小将增大。反之，在进行上述亲水化处理后例如以碳氟化合物系斥水处理剂进行斥水处理的场合，由于亲水基得到碳氟化合物的修饰，故将具有与原有的斥水梯度序列相反的斥水序列，其斥水性将强于原有的斥水性。如上所述，通过上述碳素片材的制造工艺与化学修饰工15 艺的组合，能够制造出具有所希望的序列和强度的亲水/斥水功能的片材。

可参考以上说明，对由具有气体流路的碳素片材构成的电极的、各部分的构成材料进行选择。而且，还能够使构成气体流路的底面的片材和/或构成气体流路的顶面的片材，由结晶定向度和石墨化度不同的20 的多个片材构成。

下面，结合附图对几个实施方式进行说明。

作为具有气体流路的多孔性电极，需要使气体透过的部分是构成所说流路的底的部分，不需要透过气体的部分是构成所说流路的侧壁25 的部分以及构成流路的顶面的部分。因此，当相当于流路的底的部分由斥水性碳素纤维构成，流路的侧壁部分和/或流路的顶面部分由亲水性碳素纤维构成时，能够在不牺牲气体透过性的情况下获得亲水性。

在通过氧交联进行稳定化之前的纺丝阶段，碳素纤维原丝具有挠性，能够编织成任意形状。为此，调制出如图 1 和图 2 所示平行设置多个突条 11 以形成槽 12 的纤维布 10，对其进行稳定化、碳化、以及30 石墨化。这样，能够很容易地得到在槽 12 的部分具有气体流路的多孔性电极。而且，碳素纤维的短纤维也可以做成任意形状的粗糙状、毛毡状等，因此，同样能够得到具有气体流路的多孔性电极。

图 6 示出通过向原材 23 中织入其它碳素纤维丝而一体形成可形成槽 25 的侧壁部 24 的例子。

以上列举的例子是对于进行稳定化时发热量不多的沥青系以及人造丝系来说较为适宜的方法。而对于稳定化时发热量较多的、若非单  
5 丝则难以实现稳定化的 PAN 系碳素纤维不适用。

下面，就 PAN 碳素纤维也适用的方法进行说明。

首先，如图 3 所示，将长纤维切成适当长度后抄制成纸而成的碳化片材 20a，与将相同的碳化片材冲裁成流路形状而形成有狭缝 22 的片材 20b，以粘合剂进行粘合（图 4）。然后，将粘合剂和碳化片材 20a、  
10 20b 一起进行石墨化，将其按照图 4 所示虚线进行裁切。这样，将如图 5 所示，得到具有由狭缝 22 部分形成的槽的碳素纤维片材。图 5 示出碳化片材 20a、20b 各使用两片的例子。由片材 20b 的部分 21 形成了侧壁部分。

通过如上所述形成气体流路，即使对于缺乏挠性、例如到碳化工  
15 序为止结束的、局部发生石墨结晶的 PAN 系碳素纤维，也能够做成与图 1 相同的形状。即，通过采用适当的加工方法，无论使用何种碳素纤维，均能够形成气体流路。

图 7 示出具有由如上得到的碳素纤维片材构成的多孔性电极的电解质膜·电极接合体（MEA）的例子。32 表示氢离子传导性高分子电解质膜。设置有将该电解质膜 32 夹在中间的、以通常方法形成的一对斥水性多孔性电极 31。设在电极 31 外侧的多孔性电极 30，是将通过以上所说明的方法形成有槽 34 的电极，例如以硝酸氧化、电解氧化（阳极氧化）、水蒸气氧化等方法进行了亲水化处理的亲水性多孔性电极。因此，由斥水性多孔性电极 31 和亲水性多孔性电极 30 构成的电极，  
20 其气体流路 34 的电解质膜侧的底的部分具有斥水性，而气体流路 34 的侧壁部分和顶面部分具有亲水性。也就是说，通过这种构成，能够提供不牺牲气体透过性而获得亲水性的多孔性电极。33 表示导电性隔板。

在图 6 中，对于原材 23，作为图 3 中未进行冲裁的织布或抄制纸的片材 20a，分别使用了结晶定向度高且表面积小的碳素纤维，例如  
30 PAN 系或近相沥青系碳素纤维。另一方面，在图 6 中，在原材 23 中织入碳素纤维丝，作为图 3 中经过冲裁的布或抄制纸的片材 20b，分别使

用了结晶定向度低（玻璃状）且表面积大的碳素纤维，例如苯酚系活性碳素纤维等。并且在形成为如图 6 和图 5 所示的结构体后通过进行较弱的亲水处理，使得结晶定向度高的碳素纤维几乎未得到亲水修饰，而结晶定向度低的碳素纤维优先得到亲水处理，从而能够制造出具有斥水部和亲水部的单一的电极。

具有这样得到的多孔性电极的 MEA 的例子示于图 8 和图 9。

图 8 中，使用了以具有图 6 之构成的碳素纤维片材制成的电极。即，使用的是，在以结晶定向度高且表面积小的碳素纤维制成的片材 35 中，织入结晶定向度低且表面积大的碳素纤维而形成气体流路 34 的侧壁部分 36 的电极。将电解质膜 32 夹在该电极的片材 35 侧而构成 MEA。

图 9 中，使用了以具有图 5 之构成的碳素纤维片材制成的电极。即，使用的是，在以结晶定向度高且表面积小的碳素纤维制成的片材 37 上，接合三片由结晶定向度低且表面积大的碳素纤维制成的片材 38 而形成气体流路 34 的侧壁部分的电极。

即使使用相同的碳素纤维，通过增减纤维密度也能够形成斥水部和亲水部。这是由于随着密度的增大而能够利用毛细现象的缘故。由于斥水部密度低，故不会牺牲气体透过性，被水润湿的高密度的亲水部能够充分作为流路之间的气体分隔壁发挥作用。

利用电极的多孔性，使亲水剂例如硅胶渗入气体流路的侧壁部，便能够形成亲水部。图 10 示出这种电极的制造工序。

首先，在碳素纤维制成的片材 41 上，粘接三片由相同碳素纤维制成的片材以设置可形成气体流路 43 的侧壁部 42（图 10（a））。其次，在侧壁部 42 上放置丝网 45（图 10（b）），印刷含有硅胶粉末 47 的油墨（图 10（c）），之后使用加压板 46 将油墨压入侧壁部 42 内（图 10（d））。这样，便形成其侧壁部 42 由最初的碳素纤维构成的部分 42a 和填充有硅胶的部分 42b 构成的电极（图 10（e））。

通过上述技法的适当组合，能够做到在充分保证斥水部的气体透过性的情况下，将所希望的亲水性赋予亲水部。

下面，对具有以电解质膜侧为底面、相反侧为顶面的气体流路的电极的其它制造方法进行说明。

首先，如图 11 所示，将把长纤维切成适当长度并抄制成纸而成的

碳化片材 50a、50d，与将相同的碳化片材冲裁成流路形状而形成有狭缝 52 的片材 50b、50c，按照片材 50a、50b、50b 和 50d 的顺序，以粘合剂进行粘合。其次，将粘合剂和碳化片材一起进行石墨化，沿图 11 (b) 的虚线进行裁切。这样，如图 12 所示，得到以片材 50a 为底面、片材 50d 为顶面的、以狭缝 52 的部分形成气体流路的电极。在这里，列举的是由相同材料的四片片材构成的例子，当然，根据需要，也可以改变片材的片数和材料。

图 13 示出构成如上进行制作的电极的各片材的组合例。在图 13 (a) 的例子中，构成气体流路 52 的底面的片材 50a、以及构成流路的侧壁部分的片材 50b 和 50c，使用 PAN 系或沥青系斥水性碳素片材；构成流路顶面的片材 50d，使用纤维素系或苯酚系亲水性碳素片材。图 13 (b) 中，构成气体流路 52 的底面的片材 50a，使用斥水性碳素片材；构成流路的侧壁部分的片材 50b 和 50c、以及构成流路顶面的片材 50d，使用亲水性碳素片材。图 13 (c) 中，构成气体流路 52 的底面的片材 50a、以及构成流路的顶面的片材 50d，使用斥水性碳素片材；构成流路的侧壁部分的片材 50b、50c，使用亲水性碳素片材。在构成流路的底面的片材 50a 的电解质膜侧，形成有具有斥水性的层 53。

图 14 示出，对于以图 11 所说明的方法进行制作的电极片材的特定部分实施亲水性处理、对于其它部分实施斥水性处理的例子。

在由构成流路 62 的底面的片材 60a、构成顶面的片材 60d 以及构成侧壁的片材 60b、60c 制成的电极片的片材 60d 上使掩膜 65 定位(图 14(b))。其次，在放置掩膜 65 的面上印刷亲水材料 64(图 14(c))，使其浸润到片材 60d 中(图 14(d))。然后，将片材整个翻过来，在片材 60a 上印刷斥水剂 63(图 14(e))，进行热处理。这样，得到由流路 62 的顶面由亲水性片材 60d 构成、底面具有斥水层 63 的片材 60a 所构成的电极(图 14(f))。这里使用的亲水剂例如是硅胶，斥水剂是聚四氟乙烯，所说热处理的温度为 340℃左右。通过该热处理，可得到适度的亲水性和斥水性。

下面，对下述场合所使用的方法进行说明，该场合即，将构成气体流路的底面的碳素纤维片材、构成气体流路的侧壁的碳素纤维片材、以及构成气体流路的顶面的碳素纤维片材中的二者或三者以石墨化物进行粘接，或者将各部分的片材以石墨化物进行粘接而构成具有

多层的片材。

对图 15 的装置进行说明。由辊 71a、71b、71c 和 71d 分别送出第 1 层的碳化纸原材 72a、第 2 层的碳化纸原材 72b、第 3 层的碳化纸原材 72c、以及第 4 层的碳化纸原材 72d。在碳化纸 72b、72c 和 72d 上，  
5 分别通过涂覆辊 73b、73c 和 73d 涂覆粘合剂，经由辊 74b、74c 和 74d 并通过辊 75a 和 75b 接合在碳化纸 72a 上。将 4 层接合成一体的碳化纸 76 继而在烧结炉 77 中石墨化，从辊 78a 和 78b 之间通过之后，以切刀 79 裁切成一个一个电极大小的尺寸。这样，得到由 4 层构成的单一的导电性碳素纤维片材 80。

10 下面，对使用根据上述本发明的气体扩散层或多孔性电极的燃料电池的结构进行说明。

图 16 和图 17 示出 MEA，图 18~20 示出阴极侧隔板，图 21 示出阳极侧隔板，图 22 示出燃料电池。

MEA100 由高分子电解质膜 101、接合在其两面的阳极 102 和阴极  
15 103、以及对电解质膜的周边部分进行被覆的衬垫 110 构成。衬垫 110 上，设有各为一对的燃料气体用歧管孔 112、氧化剂气体用歧管孔 113、以及冷却水用歧管孔 114。这些歧管孔分别与下面进行说明的隔板的各歧管孔连通。阳极 102 和阴极 103 在本例中如图 22 所示，是由设置在电解质膜侧的斥水性电极片材 104、以及具有在该片材 104 一侧开槽而  
20 形成的气体流路 106 的亲水性电极片材 105 组合而成。

阳极侧隔板 120 具有各为一对的燃料气体用歧管孔 122、氧化剂气体用歧管孔 123、以及冷却水用歧管孔 124。而且，在阳极侧隔板 120 的与 MEA 的阳极相向的面上，在中央部位还具有容纳阳极 102 的凹部 121，在将该凹部夹在中间的两侧，具有旨在通过与阳极 102 的气体流  
25 路 106 的组合以构成使一个燃料气体用歧管孔 122 与另一个歧管孔 122 相连的气体流路的槽 125。同样地，阴极侧隔板 130 具有各为一对的燃料气体用歧管孔 132、氧化剂气体用歧管孔 133、以及冷却水用歧管孔 134。而且，在阴极侧隔板 130 的与 MEA 的阴极相向的面上，在中央部位还具有容纳阴极 103 的凹部 131，在将该凹部夹在中间的两侧，具有  
30 旨在通过与阴极 103 的气体流路 106 的组合以构成使一个氧化剂气体用歧管孔 133 与另一个歧管孔 133 相连的气体流路的槽 135。

在阴极隔板 130 的背面，具有旨在形成冷却水流路以使一对冷却

其次，使比表面积为  $800\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量为  $360\text{ml}/100\text{g}$  的烟黑 EC（ケツチエンブラック・インタナショナル公司制造的炉黑）按重量比 1：1 的比例持载白金。在该催化剂粉末 10g 中，加入水 35g 及氢离子传导性高分子电解质的乙醇分散液 59g（旭硝子（株式会社）制造，商品名：9%FFS），使用超声波搅拌机使之混合，制作出催化剂层油墨。将该催化剂层油墨涂覆在聚丙烯薄膜（东レ（株式会社）制造，商品名：トレファン 50-2500）上，经过干燥制成催化剂层。将得到的催化剂层裁切成既定尺寸  $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ 。将这样制作的催化剂层转印到尺寸为  $12\text{cm} \times 12\text{cm}$  的高分子电解质膜（美国杜邦公司的 Nafion 112 膜）的两面。

调制出按照重量比 1：4 的比例含有聚四氟乙烯微细粉末（ダイキン工业（株式会社）制造）和乙炔黑（电气化学工业（株式会社）制造）的水性油墨。将该油墨涂布在上述斥水性电极的一个面上，以  $350^\circ\text{C}$  进行 20 分钟烧结而形成斥水层。烧成后的斥水层的密度为电极单位面积  $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。将上述形成有斥水层的一对电极以其斥水层位于电解质膜侧的状态，在  $130^\circ\text{C}$  温度、 $15\text{ 公斤}/\text{cm}^2$  压力下通过热压接合在前述已接合有催化剂层的电解质膜上而制作出 MEA。使上述具有气体流路的亲水性电极的阳极和阴极以它们的槽的开放部与斥水性电极相接触的状态与 MEA 进行组合而组装成试验用组片。

这里所使用的组片，是上面说明的具有图 21 所示结构的组片。

使上述电池保持  $75^\circ\text{C}$ ，向阳极供给经加湿·加温而具有不同露点的纯氢气，向阴极供给经加湿·加温使其露点为  $65^\circ\text{C}$  的空气，在燃料气体利用率为 70%、空气利用率为 40% 的条件下进行了电池的放电试验。

作为比较例，对于具有图 23 所示结构的组片，即，替代具有气体流路的亲水性电极片材 105 而使用经过加工形成有与该亲水性电极相同槽宽、间距、槽深的流路的导电性隔板，组装成以此将上述 MEA 夹在中间而构成的单一组片，在相同条件下进行了电池放电试验。

图 24 示出阳极的起泡温度与电流密度为  $200\text{mA}/\text{cm}^2$  时的电池的一个组片的电压之间的关系。本实施例的电池与比较例相比，低湿状态下的电池电压得到提高。可以推测，这是由于供给水的利用率因电极



水用歧管孔 134 相连的槽 136。通过与设有同样的冷却水流路用槽 126 的阳极侧隔板 120 进行组合，构成用来冷却组片的冷却部。在未形成冷却部的部分，将一个面为阳极侧隔板、另一个面为阴极隔板的一个隔板 140 插入组片之间。

- 5       在上述结构的组片中，由隔板 120 的歧管孔 122 供给的燃料气体，从隔板的槽 125 经由阳极 102 的气体流路 106 向阳极供给。剩余的燃料气体及电极反应所生成的水分从阳极 102 的气体流路 106 经由隔板的槽 125 向歧管孔 122 排出。同样地，从隔板 130 的歧管孔 133 供给的氧化剂气体从隔板 130 的槽 135 经由阴极 103 的气体流路 106 向阳极供给，剩余的气体和水分经由隔板的槽 135 向歧管孔 133 排出。

下面，对本发明的实施例进行说明。

#### 实施例 1

- 将近相沥青系碳素纤维原丝制作成呈图 1 和图 2 所示形状编织的连续织物，将其通过连续加热装置以 250℃ 进行稳定化处理之后，切成适当大小。将其在间歇炉中以 1200℃ 进行碳化，然后以 2400℃ 进行石墨化而制作出多孔性电极。阳极如图 2 (a) 所示，用来形成气体流路的槽及侧壁的宽度为 1.5mm，间距 3.0mm，槽深 0.4mm，槽底厚度 0.15mm。阴极如图 2 (b) 所示，除了槽深为 0.6mm 之外，其它与阳极相同。此外，在相同条件下制作出未形成有气体流路的平板状的厚度为 0.36mm 的电极。

- 20       这些多孔性电极显示出斥水性。然后，将具有所说气体流路的多孔性电极以 2% 硝酸进行一个小时环流以实施亲水处理，调制出亲水性电极。对平板状电极不实施亲水处理，称之为斥水性电极。对这些电极进行亲水性评价的结果示于表 1。进行亲水性评价时，使具有不同表面张力的润湿指数标准液滴下，以渗进去的标准液中具有最大表面张力的液体的表面张力作为该层的亲水性示值。亲水性示值的值越大表示亲水性越好。润湿指数标准液使用的是表面张力为 23mN/cm ~ 72mN/cm 的标准液。

表 1

部位	表面张力 (mN/cm)
亲水性电极	72 以上
斥水性电极	42



保湿特性的提高而提高。

图 25 示出随着燃料气体间歇性增减电池电压发生变化的动态。图中，UP 表示燃料气体供给的开始，DN 表示燃料气体供给的停止。由图可知，作为实施例的电池，随着负荷的增加而燃料气体增加时的上升特性优于比较例，随着负荷的减小而燃料气体减少时的响应比较例迟钝。一般来说，无论使用何种加湿装置，就燃料气体与供给水而言，均存在着供给速度在时间上的滞后，这是导致上升特性变差的重要原因。而作为实施例的电池，这样一种效果得到确认，即，供给水相对于燃料气体供给的滞后，得到电极滞留水的补偿，缩短了上述时间滞后。特别是，对于车载燃料电池，与负荷减小时的响应相比，人们更重视负荷增加时的响应，因此，可以认为，实施例的电池与比较例相比更为优异。

利用上述实施例和比较例的组片结构分别组装成层叠有 10 个组片的层叠电池，在与上述相同的条件下运行。通常，对于单一组片，为保持电池温度需要进行加热，而层叠电池中，由于自发热而会过热，故需要进行冷却。

图 26 示出输出电流密度与使电池温度保持 75℃所需冷却水水量之间的关系。实施例的电池与比较例相比，输出电流密度特别高时的所需冷却水水量较少。可以推断，其原因是，高电流密度下大量产生的生成水在电极处暂时滞留，吸收气化潜热后被排出电池之外。这使得不需要特意直接利用废热，并且对于高电流密度下运行的车载用燃料电池来说是非常适合的特性。

#### 实施例 2

将近相沥青系碳素纤维原丝（经过纺丝而进行稳定化之前的原丝）织成 150 μm 厚的布，在其上缝入苯酚系碳素纤维原丝使厚度达到 600 μm。使之经过稳定化和碳化工序而石墨化，制作出图 6 所示的电极。之后在连续炉中在 800℃、240 秒的条件下进行水蒸气氧化使之活化。将对此时的、构成气体流路的底的部分和侧壁部分的、活化前和活化后的比表面积和亲水性进行评价的结果示于表 2。由表 2 可知，通过活化，特别是由苯酚系构成的流路侧壁部分的表面积和亲水性显著增加。

表 2

部位	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		表面张力 ( $\text{mN}/\text{CM}$ )	
	活化前	活化后	活化前	活化后
流路底部	28	33	38	45
侧壁部	115	652	44	72 以上

使用该电极，在不具有气体流路的那一面形成与实施例 1 同样的斥水层。并且，以其具有斥水层的面位于电解质膜侧地与电解质膜接  
5 合而制作出 MEA，使用与实施例 1 相同的隔板组装成具有图 8 所示截面结构的试验用单一组片。该电池也显示出与实施例 1 大体相同的特性。

### 实施例 3

10 将到碳化为止结束的 PAN 系碳素纤维切成长度为 2mm 的纤维，将其抄制成纸，制作出厚  $50\mu\text{m}$ 、重量  $0.12\text{g}/\text{cm}^2$  的片材。

之后，如图 3 和图 4 所示，将 3 片未进行冲裁的片材与 8 片经过冲裁的片材，边进行定位边使用羧甲基纤维素的水溶液的粘合剂进行粘合。使其在  $2400^\circ\text{C}$  下石墨化，制作出单一电极。片材 B 的冲裁形状为槽宽 1.5mm、间距 3mm。

15 对于该单一电极，采用图 11 所示技法对侧壁部进行亲水处理。即，在 60 份重量的胶态二氧化硅（日产化学株式会社制造，IPA-ST シリカゾル）中，加入 25 份重量乙炔黑（电气化学工业（株式会社）制造）、15 份重量硅胶（颗粒直径  $10\sim 30\mu\text{m}$ ，JIS A 级）、以及 5 份重量热固性环氧树脂（90% 交联点  $75^\circ\text{C}$ ，1 分钟），经过混练调制成油墨。  
20 将该油墨通过丝网印刷印刷（3 次涂刷）在所说电极的形成气体流路的侧壁部上，并用刮刀将其压入。之后，以  $120^\circ\text{C}$  将溶剂去除后，以  $200^\circ\text{C}$  使环氧树脂交联，进而以  $320^\circ\text{C}$  进行 2 小时热处理使胶态二氧化硅脱水缩合，得到仅使侧壁部获得亲水性的电极。本实施例的电极具有与实施例 1 和 2 同样的效果这一点得到确认。此外，利用适当的油墨组  
25 成，可对侧壁部的亲水性任意地进行控制，能够很容易增减上述效果。

### 实施例 4

利用图 15 所示的装置，将以下碳化纸原材以沥青系粘合剂进行粘接后，在惰性气体气氛中进行  $2450^\circ\text{C}$ 、3 小时的石墨化，制作出由 4

层构成的电极片材 X1。

第 1 层：近相沥青系碳化纸（纤维直径  $12\ \mu\text{m}$ ，纤维长  $5\text{mm}$ ，厚度  $150\ \mu\text{m}$ ）

5 第 2 层：高弹性 PAN 系碳化纸（纤维直径  $6.5\ \mu\text{m}$ ，纤维长  $5\text{mm}$ ，厚度  $150\ \mu\text{m}$ ）

第 3 层：各向同性沥青系碳化纸（纤维直径  $13\ \mu\text{m}$ ，纤维长  $2\text{mm}$ ，厚度  $80\ \mu\text{m}$ ）

第 4 层：苯酚系碳化纸（纤维直径  $11\ \mu\text{m}$ ，纤维长  $2\text{mm}$ ，厚度  $80\ \mu\text{m}$ ）

10 将上述片材 80 粘贴在固定用的玻璃上后进行研磨，如图 27 所示地露出第 1 层 80a、第 2 层 80b、第 3 层 80c 以及第 4 层 80d 各层的研磨面。如图 28 中的 90 所示，在该研磨面上，点滴不同润湿指数的标准液而对各层的斥水性进行评价。进行斥水性的评价时，以渗进去的标准液中具有最大表面张力的液体的表面张力作为该层的斥水性示值。斥水性示值的值越小表示斥水性越好。润湿指数标准液使用的是表面张力为  $23\text{mN/cm} \sim 72\text{mN/cm}$  的标准液。

斥水性评价的结果以及各层的 X 射线衍射曲线示于图 29。图 29 的 (a)、(b)、(c) 以及 (d) 分别示出第 1 层、第 2 层、第 3 层以及第 4 层的特性。由图 29 可知，由定向度、石墨化度高的近相沥青系、以及 PAN 系的碳化纸构成的层具有强斥水性。而由定向度、石墨化度低的各向同性沥青系以及苯酚系的碳化纸构成的层，斥水性弱。即，上述片材 80 具有依赖于定向度、石墨化度的斥水梯度。

25 将上述片材作为 X1。然后，对片材 X1 以 2% 硝酸进行 30 分钟环流使其表面形成氢氧基。将其作为片材 X2。对片材 X2 以斥水处理剂十七氟代癸基三氯硅烷进行斥水处理。将其作为片材 X3。将对片材 X1 以 10% 硝酸进行两个小时环流使之表面形成氢氧基而成的片材作为 X4，将对片材 X4 的氢氧基以斥水处理剂十七氟代癸基三氯硅烷进行斥水处理后的片材作为 X5。对上述片材，进行了与前述同样的斥水性评价。其结果示于表 3。

30

表 3

	第一层	第二层	第三层	第四层
片材 X1	43	49	57	69
片材 X2	67	72	72	72
片材 X3	35	32	28	26
片材 X4	72	72	72	72
片材 X5	29	27	25	23

由表 3 可知，片材 X2 和 X4 遵从于片材 X1 的斥水梯度序列，而其梯度量增大，增大的程度可通过处理工序进行控制。反之，片材 X3 和 X5 中，具有与片材 X1 的斥水梯度序列相反的斥水序列，并且其斥水能力高于片材 X1 的斥水能力，其程度依赖于片材 X2 和 X4 的亲水性。

如上所述，通过前述电极片材的制造工艺与化学修饰工艺的组合，能够制作出具有任意序列及强度的斥水能力的单一片材。此外，片材的内阻与通常使用的 PAN 系、沥青系的单一片材大体相同。

产业上利用的可能性

如上所述，根据本发明，能够不牺牲气体透过性而赋予电极保水性，因此，能够在不牺牲电池性能的情况下，得到这样的次要性能，即，相对于供给水减少、负荷变化的响应性提高，以及蒸发潜热的冷却效果等。

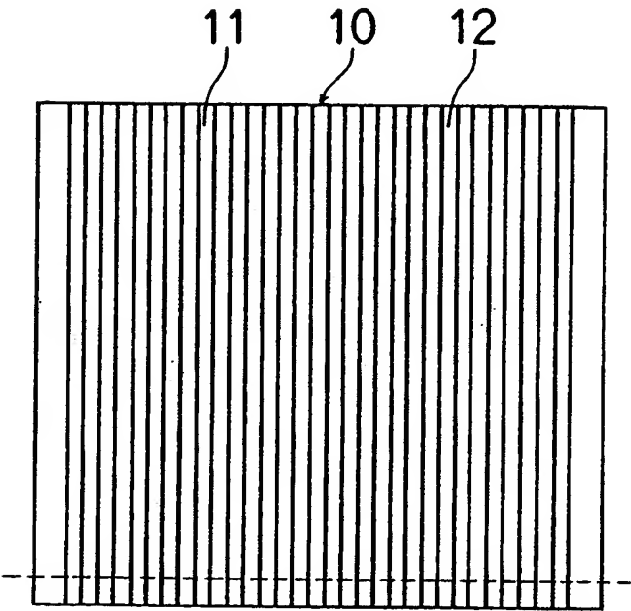


图 1

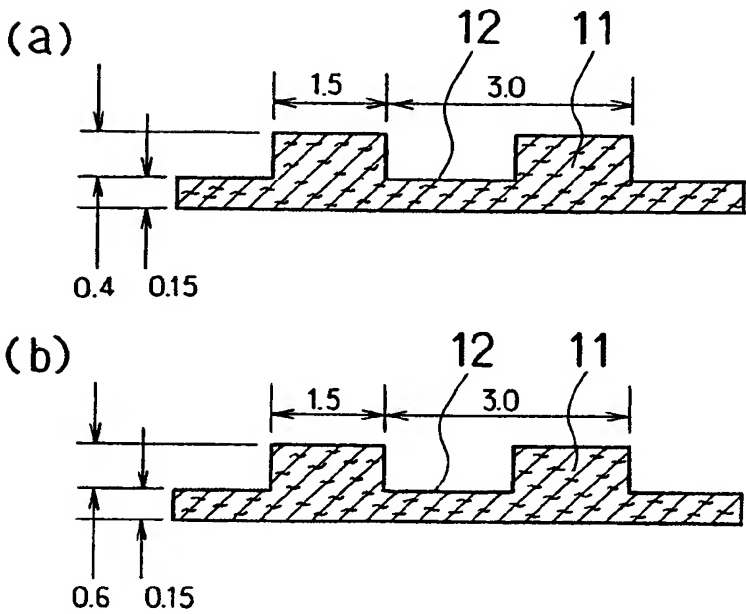


图 2

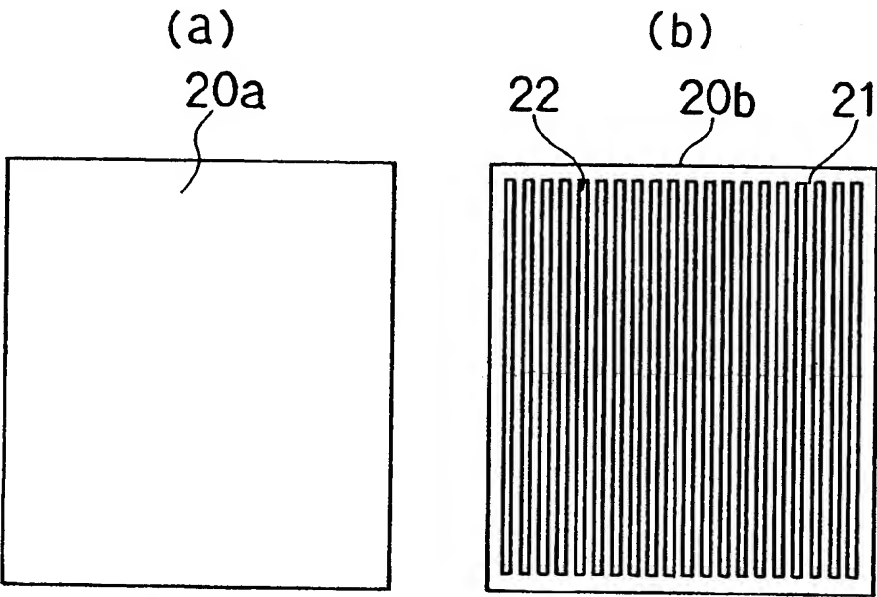


图 3

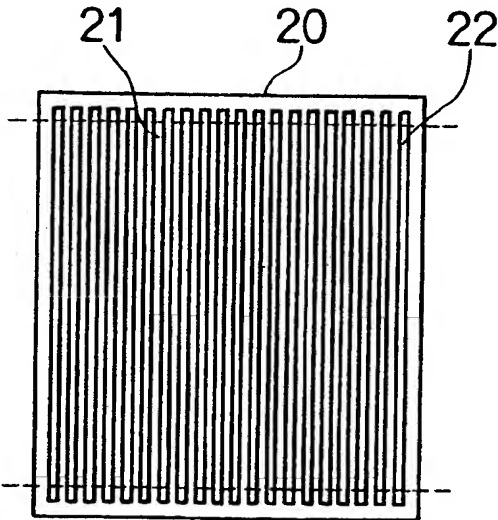


图 4

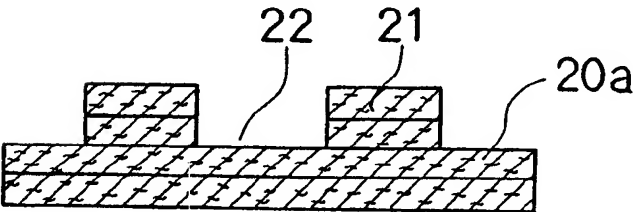


图 5

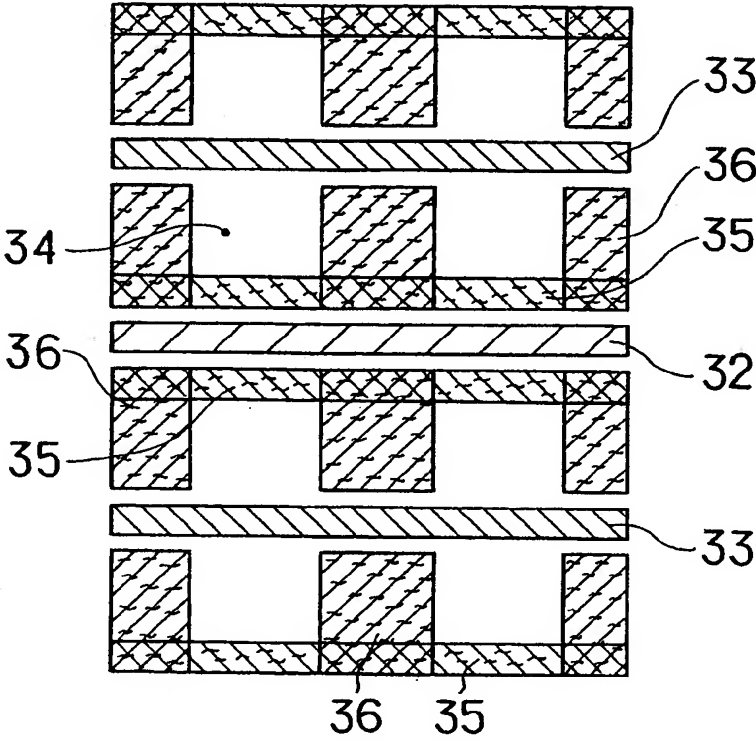


图 8

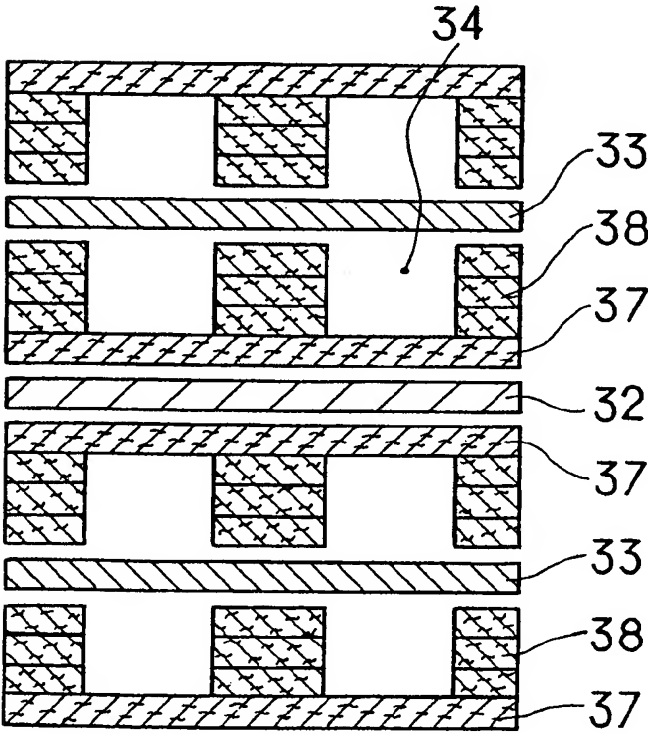


图 9

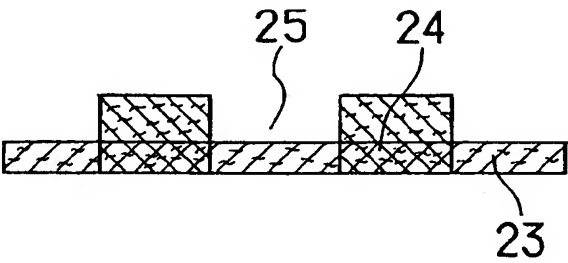


图 6

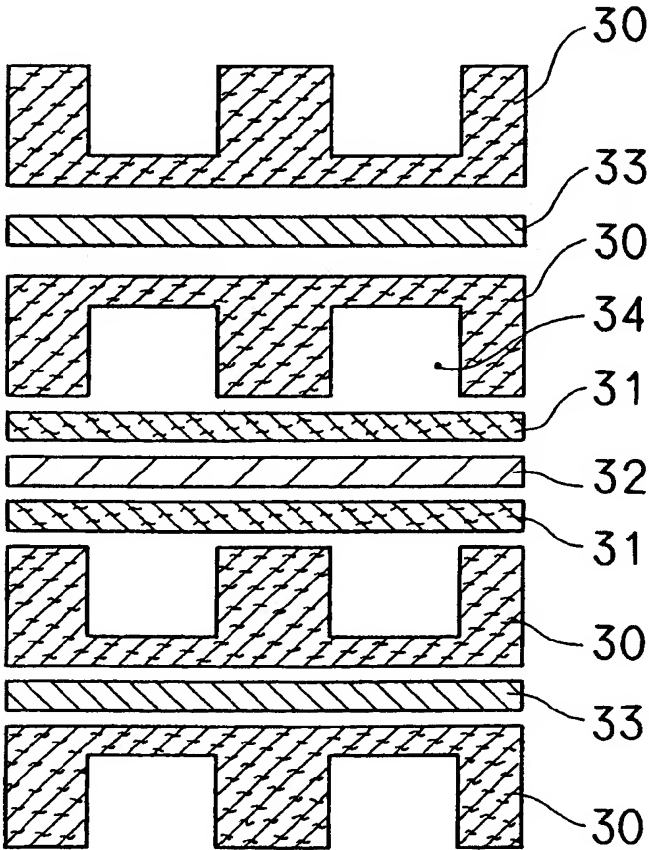


图 7



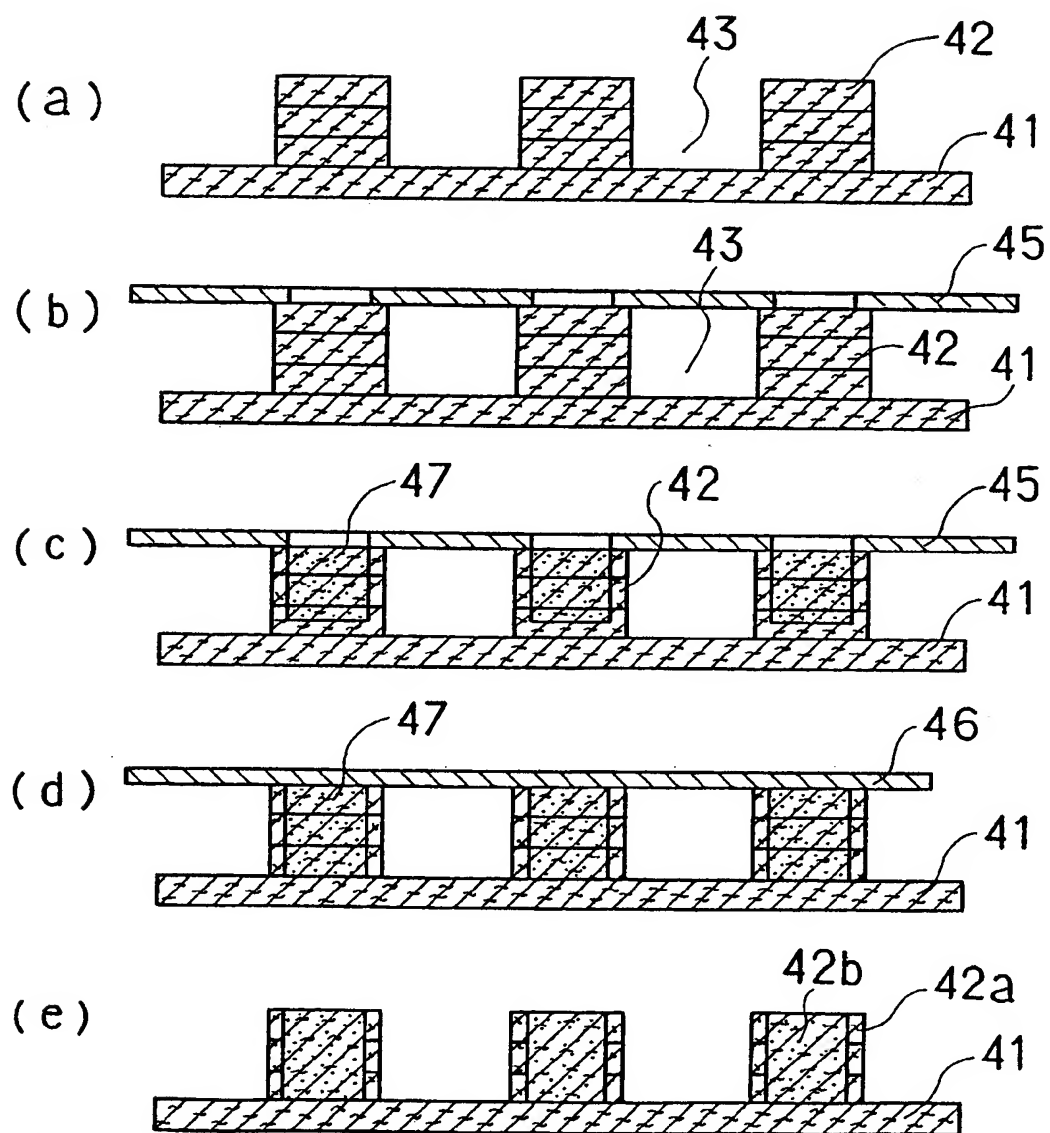


图 10

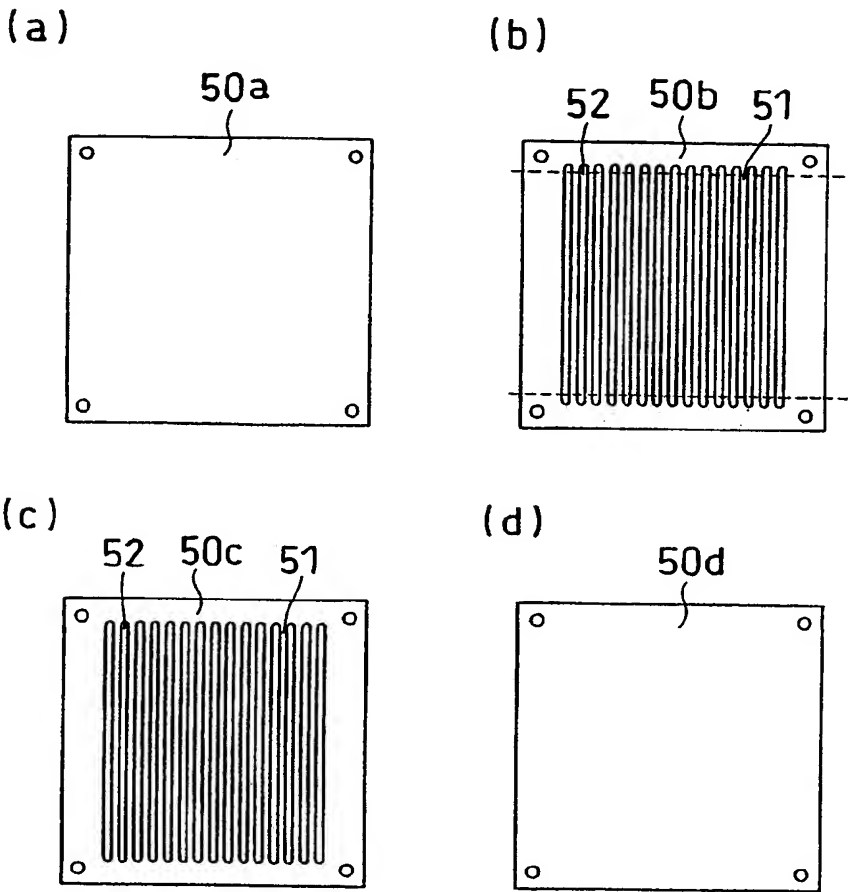


图 11

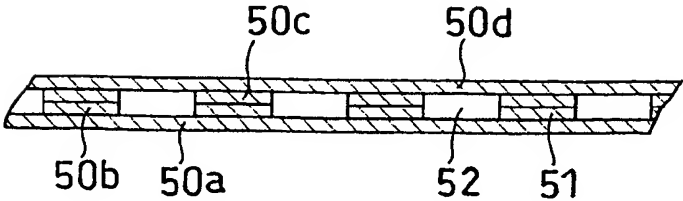


图 12

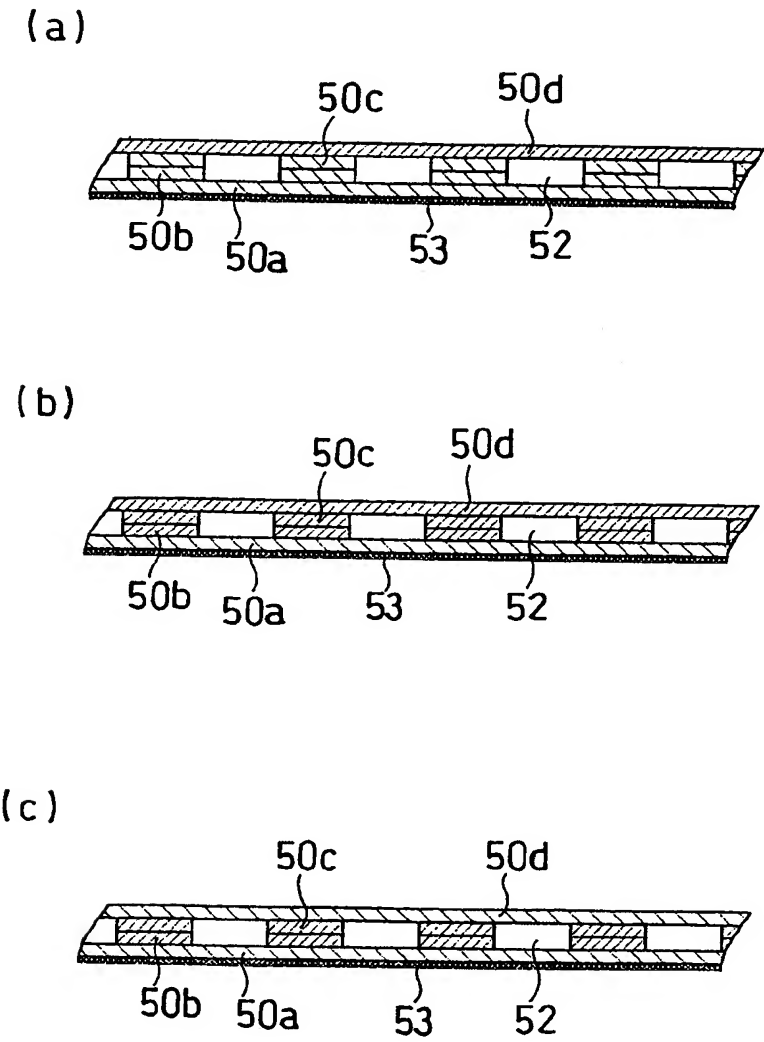


图 13

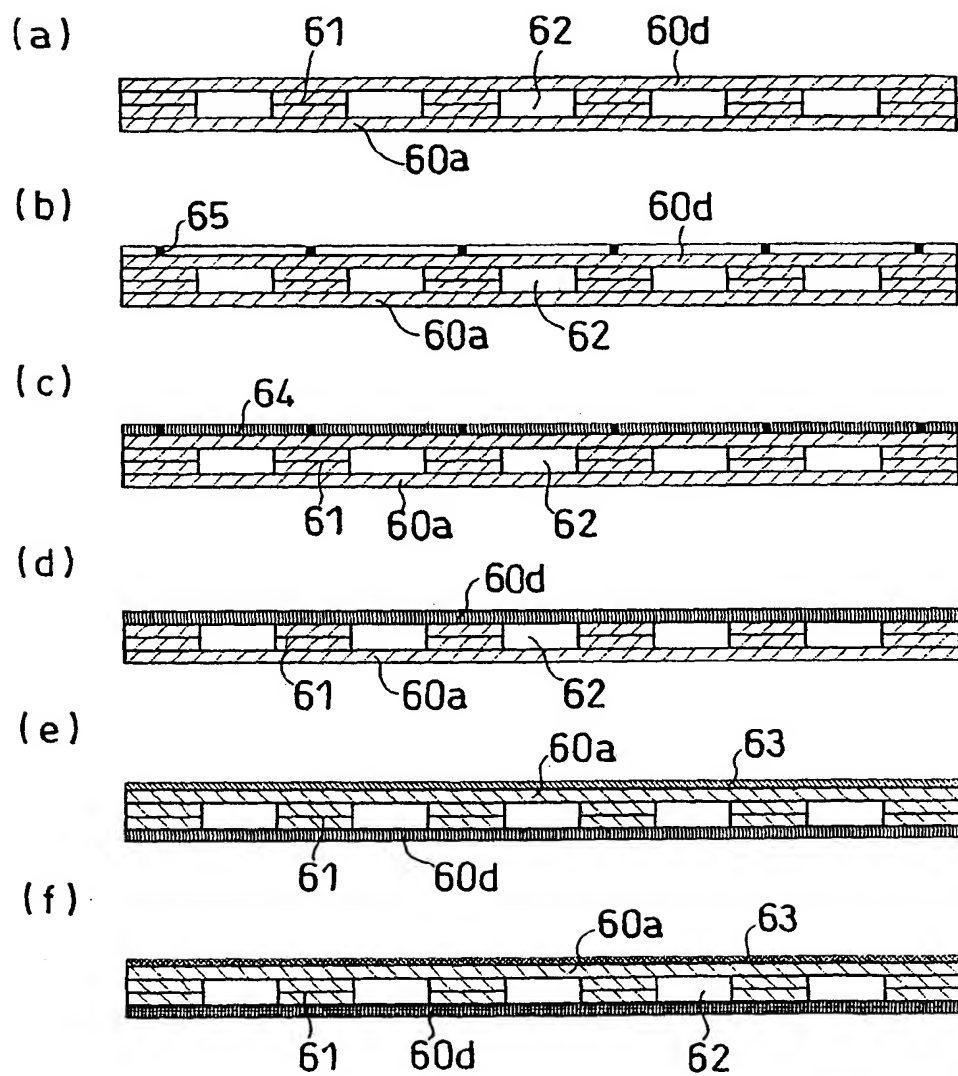


图 14

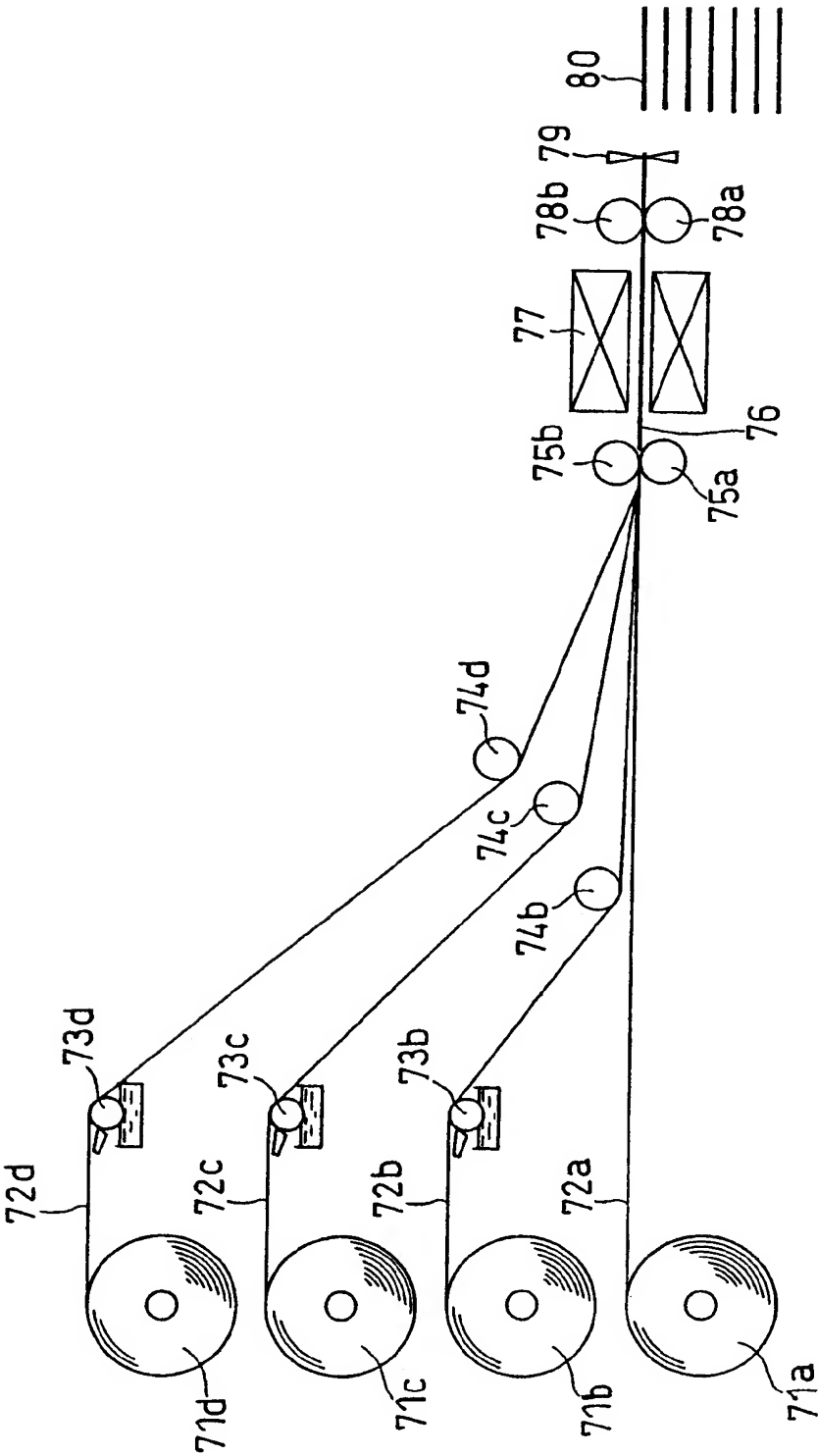


图 15

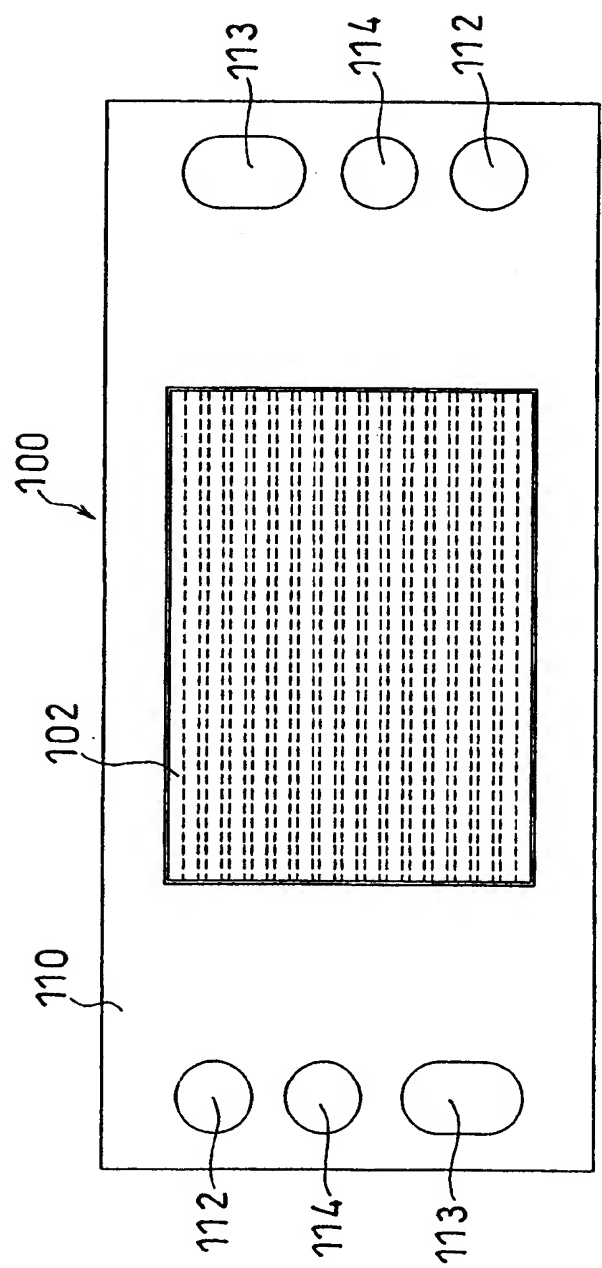


图 16

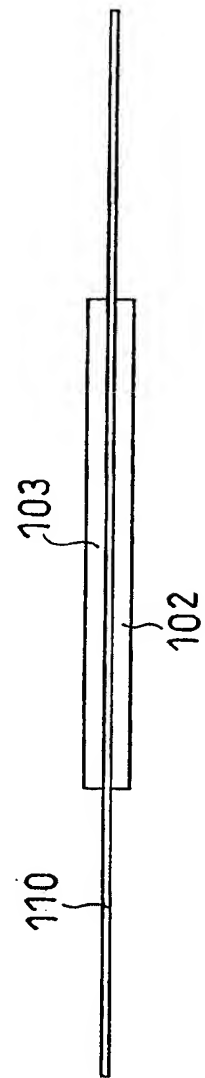


图 17

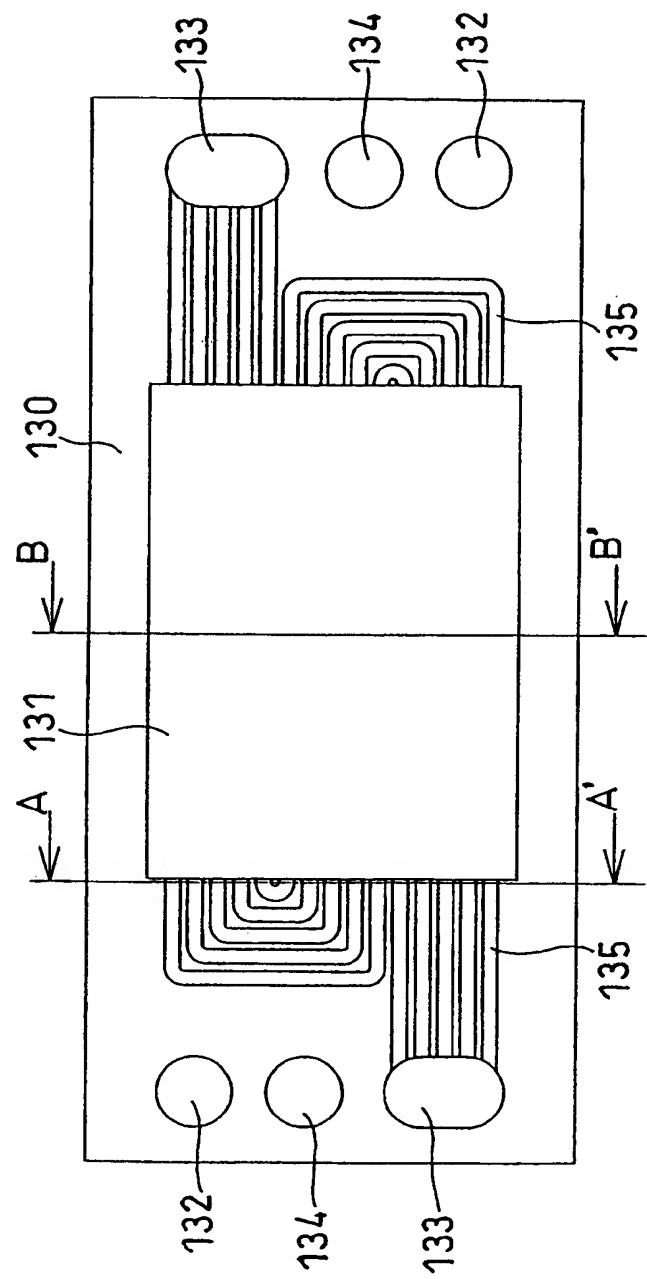


图 18

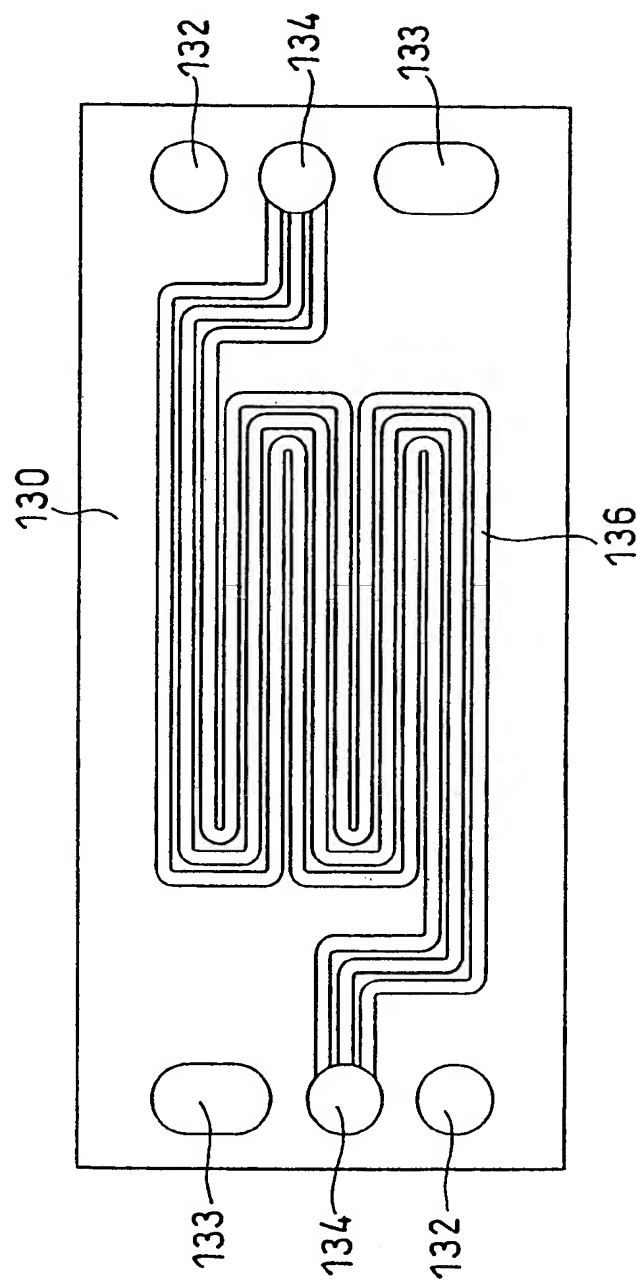


图 19



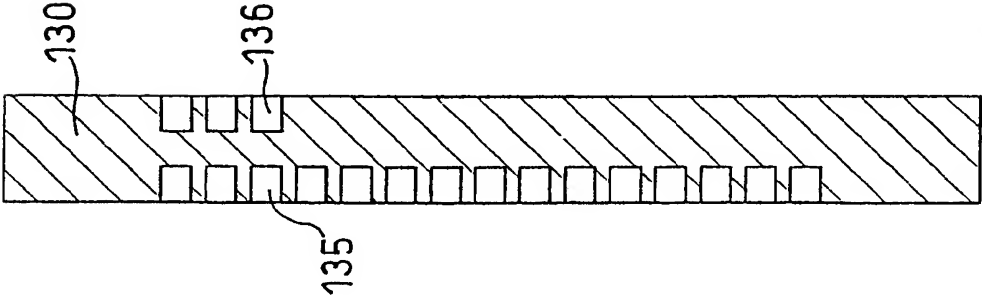


图 20

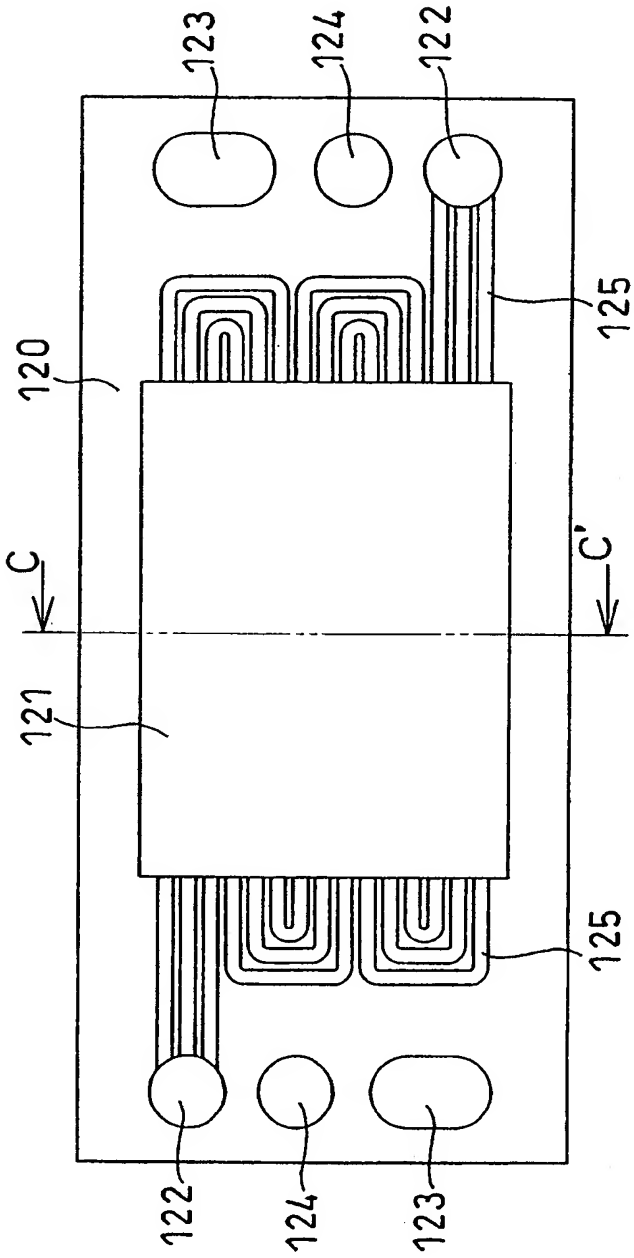


图 21

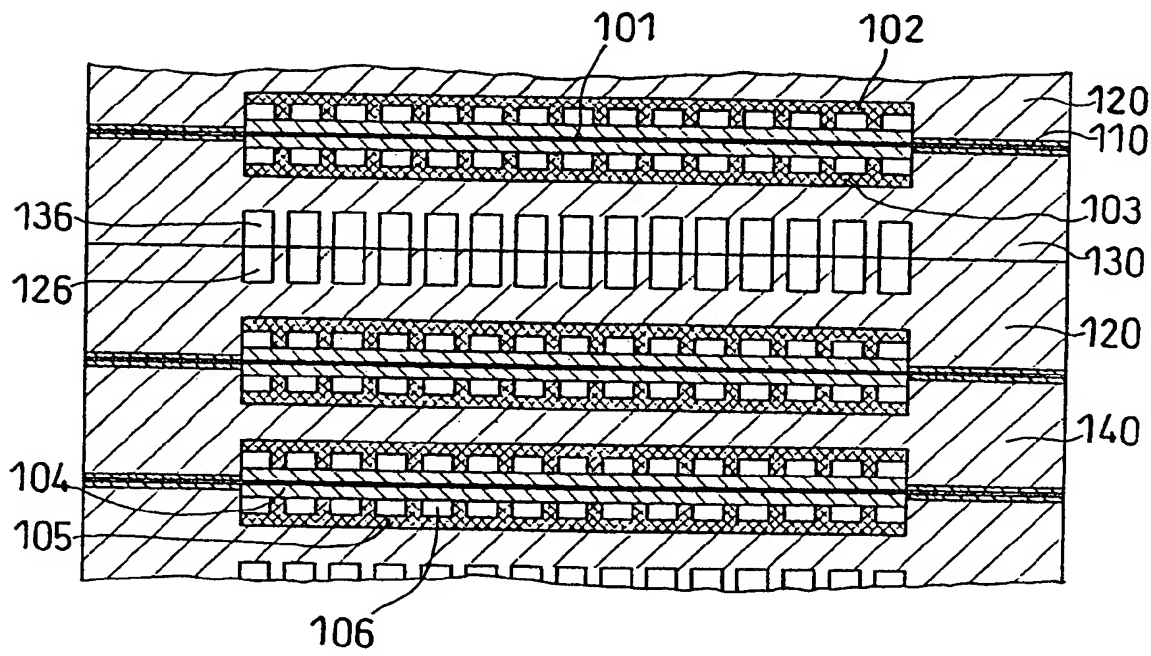


图 22

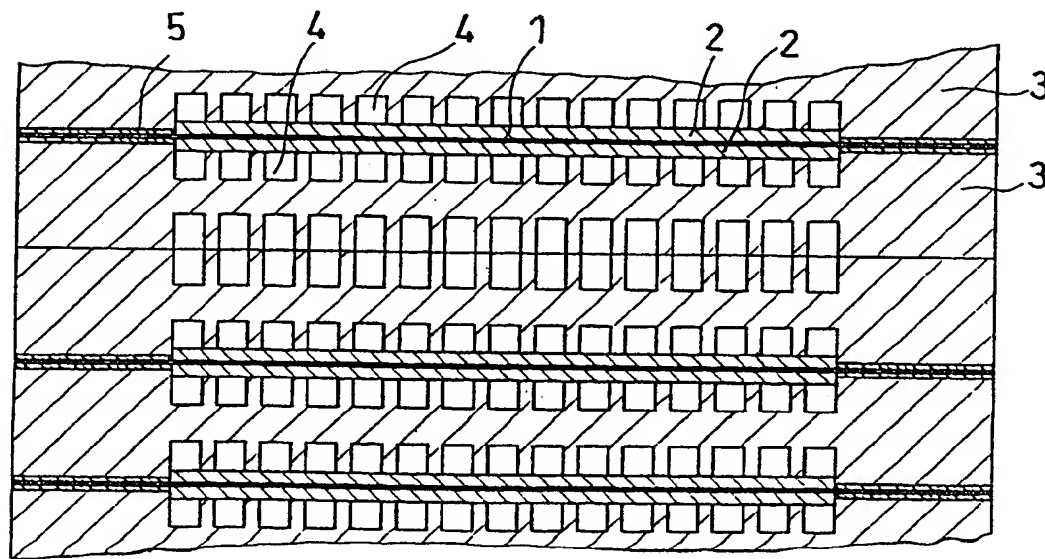


图 23

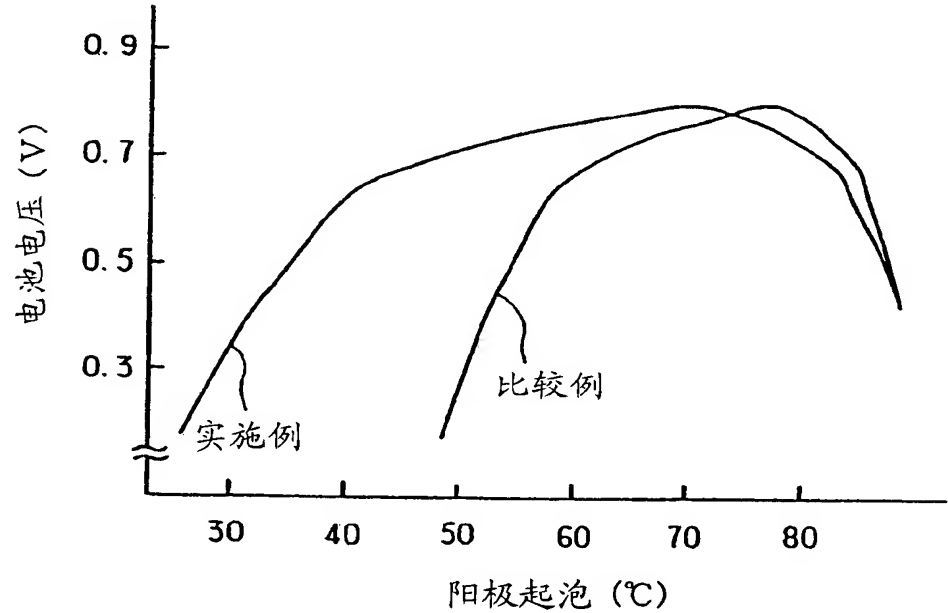


图 24

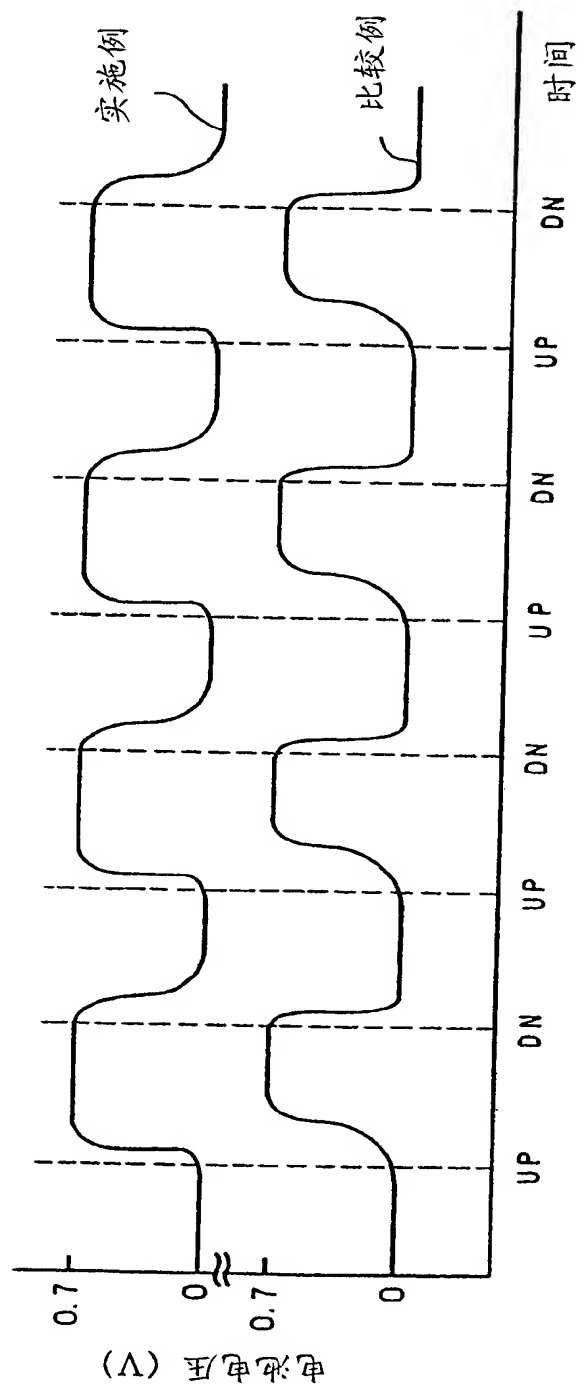


图 25

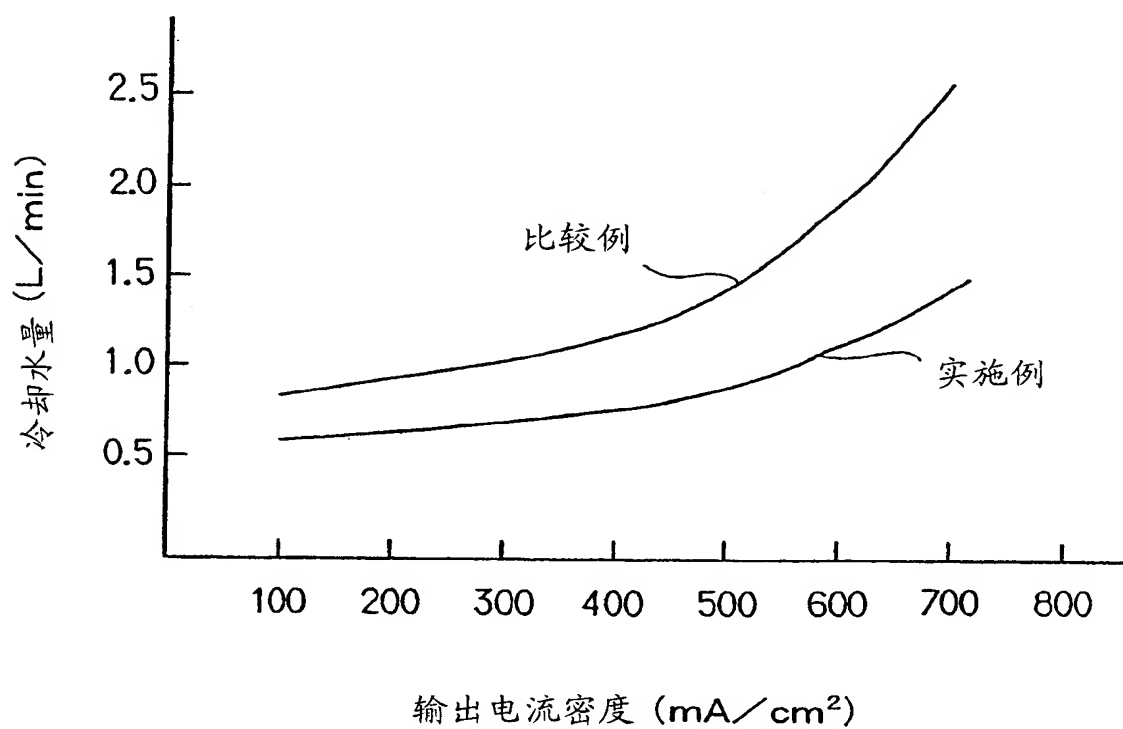


图 26

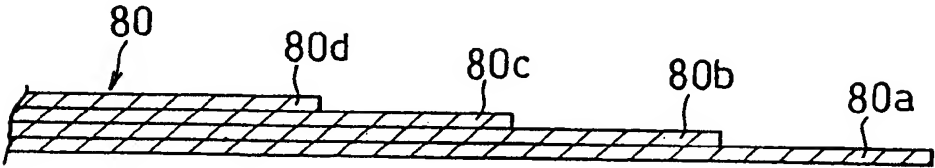


图 27

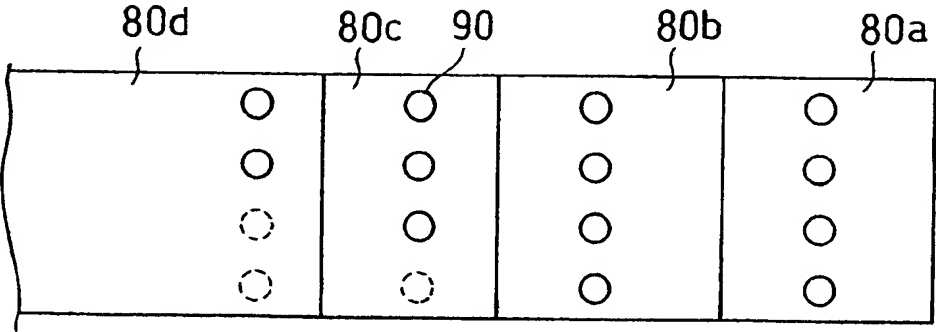


图 28

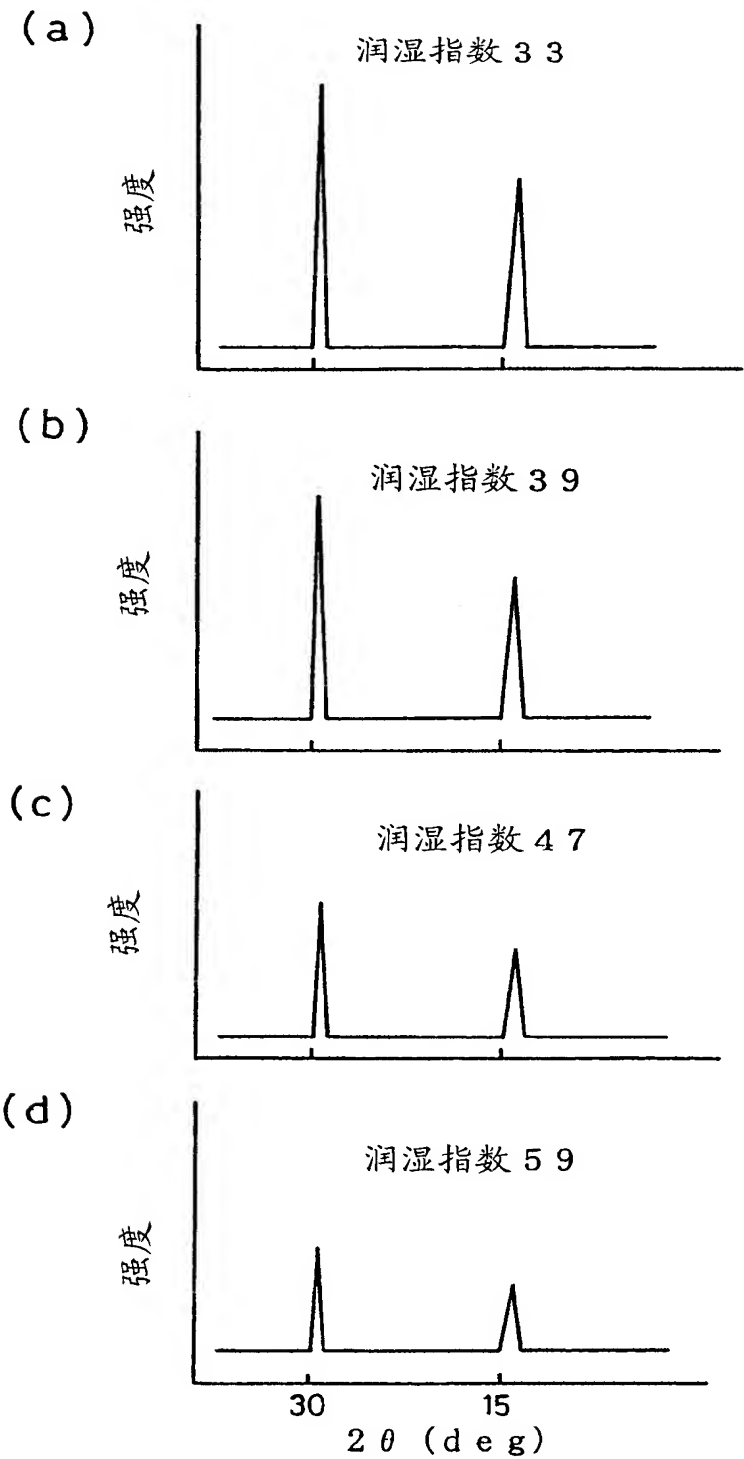


图 29